

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-231265

(43)Date of publication of application : 16.08.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 4/92

H01M 8/10

(21)Application number : 2001-020793

(71)Applicant : JAPAN PIONICS CO LTD

(22)Date of filing : 29.01.2001

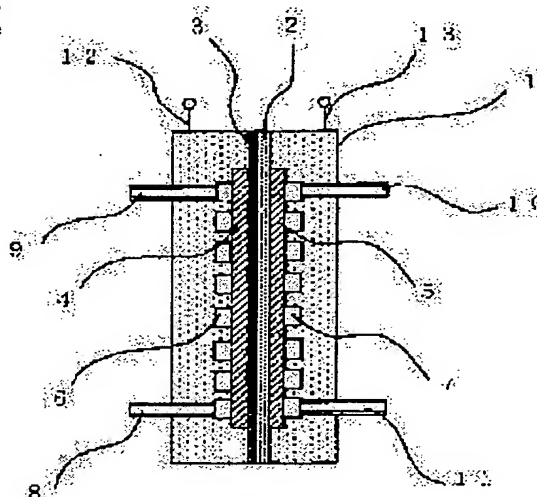
(72)Inventor : OTSUKA KENJI  
YAHARA SHIGEO

## (54) FUEL CELL

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a fuel cell capable of preventing catalytic activity and fuel utilization efficiency from being lowered by crossover of fuel from the negative electrode side to the positive electrode side, in a direct type fuel cell using methanol or dimethyl ether for its fuel.

**SOLUTION:** This fuel cell is formed by disposing a palladium membrane or a palladium alloy membrane at any position between a contact surface where the negative electrode is in contact with fuel and water and a contact surface where the positive electrode is in contact with an oxygen-containing gas. Or, this fuel cell is formed by using two electrolyte membranes and disposing the palladium membrane or the palladium alloy membrane between those electrolyte membranes.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-231265

(P2002-231265A)

(43) 公開日 平成14年8月16日 (2002.8.16)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームコード<sup>\*</sup> (参考)

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

E 5 H 0 1 8

4/92

4/92

5 H 0 2 6

8/10

8/10

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-20793(P2001-20793)

(22) 出願日 平成13年1月29日 (2001.1.29)

(71) 出願人 000229601

日本バイオニクス株式会社

東京都港区西新橋1丁目1番3号

(72) 発明者 大塚 健二

神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ

ニクス株式会社平塚研究所内

(72) 発明者 箭原 繁雄

神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ

ニクス株式会社平塚研究所内

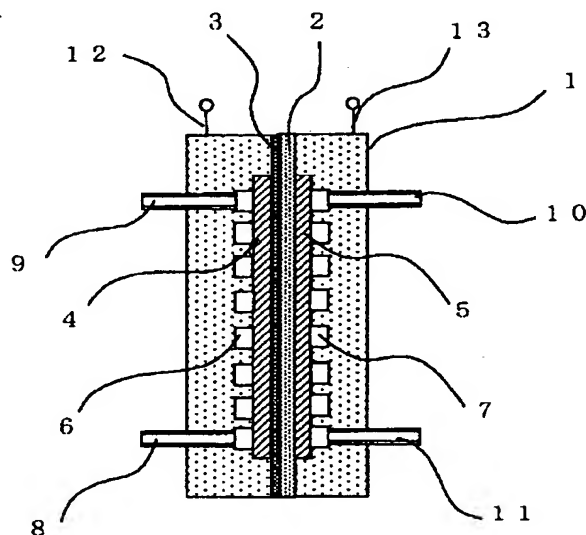
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 メタノールまたはジメチルエーテルを燃料とする直接型燃料電池において、燃料の負極側から正極側へのクロスオーバーによる触媒活性の低下及び燃料の利用効率の低下を防止できるとともに、効率よく発電できる燃料電池を提供する。

【解決手段】 負極の燃料及び水との接触面と正極の酸素含有気体との接触面の間のいずれかの位置に、パラジウム膜またはパラジウム合金膜を配置した燃料電池とする。または、電解質膜を二枚用い、これらの電解質膜の間にパラジウム膜またはパラジウム合金膜を配置した燃料電池とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電解質膜の片側に負極と他の片側に正極を有し、負極にメタノールまたはジメチルエーテルを燃料として水とともに供給し、正極に酸素含有気体を供給する構成の燃料電池であって、負極の燃料及び水との接触面と正極の酸素含有気体との接触面の間のいずれかの位置に、パラジウム膜またはパラジウム合金膜を配置したことを特徴とする燃料電池。

【請求項 2】 電解質膜の片側に白金族系触媒を保持した多孔質支持体からなる負極と、他の片側に白金族系触媒を保持した多孔質支持体からなる正極を有し、負極にメタノールまたはジメチルエーテルを燃料として水とともに供給し、正極に酸素含有気体を供給する構成の燃料電池であって、負極または正極の多孔質支持体と電解質膜の間に、パラジウム膜またはパラジウム合金膜を配置したことを特徴とする燃料電池。

【請求項 3】 負極にメタノールまたはジメチルエーテルを燃料として水とともに供給し、正極に酸素含有気体を供給する構成の燃料電池であって、二枚の電解質膜の間にパラジウム膜またはパラジウム合金膜を配置し、該電解質膜のパラジウム膜またはパラジウム合金膜と接しない側の一面に負極を設け、他のパラジウム膜またはパラジウム合金膜と接しない側の一面に正極を設けたことを特徴とする燃料電池。

【請求項 4】 パラジウム膜またはパラジウム合金膜を、負極の燃料及び水との接触面と電解質膜の間に配置した請求項 1 に記載の燃料電池。

【請求項 5】 パラジウム膜またはパラジウム合金膜を、負極の多孔質支持体と電解質膜の間に配置した請求項 2 に記載の燃料電池。

【請求項 6】 白金族系触媒が、白金族金属からなる微粒子状の触媒、または、白金と、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、イリジウム、クロム、金、銀、鉄、コバルト、及びニッケルから選ばれる少なくとも一種の金属からなる微粒子状の混合触媒、若しくは合金触媒である請求項 2 に記載の燃料電池。

【請求項 7】 多孔質支持体が、カーボンペーパー、カーボン不織布、金属不織布、または金属発泡体である請求項 2 に記載の燃料電池。

【請求項 8】 パラジウム膜またはパラジウム合金膜が、表面に白金族金属の微粒子を保持した請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかの項に記載の燃料電池。

【請求項 9】 パラジウム合金膜が、パラジウムと、金、銀、銅、白金、イットリウム、ニッケル、鉄、コバルト、及びジルコニウムから選ばれる少なくとも一種の金属からなる合金膜である請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかの項に記載の燃料電池。

【請求項 10】 パラジウム膜またはパラジウム合金膜が、圧延により形成された薄膜、または、電解質膜または多孔質支持体の表面にメッキ、蒸着、または CVD 法

により形成された薄膜である請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかの項に記載の燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料としてメタノールまたはジメチルエーテルを用い、これらの燃料を直接電気化学反応させて電力を得る燃料電池に関し、さらに詳細には、負極に供給されたこれらの燃料が電解質膜を透過して正極に達することに起因する触媒活性の低下、及びこれらの燃料の利用効率の低下を防止できる燃料電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 燃料電池は電解質膜の両側に電極を備え、一方の電極に水素や炭化水素等の燃料（還元剤）を供給し、他の一方の電極に酸素または空気などの酸素含有気体（酸化剤）を供給し、電気化学的な反応を起させて電気を発生させる電池である。燃料電池にはいくつもの種類があり、例えば電解質膜に無機酸化物を用い 100℃ 付近で作動させる固体電解質型燃料電池、アルカリ水溶液を電解質として用い常温～240℃ の温度で作動させるアルカリ型燃料電池、りん酸を電解質として用い 200℃ 付近で作動させるりん酸型燃料電池、固体高分子電解質膜を用い常温～130℃ 程度の温度で作動させる固体高分子型燃料電池等がある。

【0003】 これらの燃料電池の中で、メタノールを直接、燃料として用いるメタノール直接型燃料電池、ジメチルエーテルを直接、燃料として用いるジメチルエーテル直接型燃料電池は、多くの燃料電池が水素あるいは炭化水素を改質して得られた水素含有ガスを燃料とすることに比べて、燃料の取り扱いが容易であること、燃料電池のシステム構成が簡単なほか、燃料電池そのものの操作が容易であることから家庭用、産業用のほか移動体の動力源として期待されている。

【0004】 すなわち、これらの直接型燃料電池は、電解質膜の両側に白金系の触媒層を設けた多孔質の負極と正極で挟んだ構造を持ち、負極に水とともにメタノールまたはジメチルエーテルを直接供給し、正極に酸素または空気などの酸素含有気体を供給する構成を有するものである。負極ではメタノールまたはジメチルエーテルが、水と電気化学的に反応して、プロトンと電子と二酸化炭素とを発生し、電子は外部回路を経由して仕事をした後正極に達する。また、プロトンは電解質膜を通して正極に達した後、酸素とプロトンと電子が反応して水を生成するものである。

【0005】 このようにこれらの直接型燃料電池は、メタノールまたはジメチルエーテル、水、酸素または空気などの酸素含有気体から直接電気を取り出すことができるものであり、その構成が簡単なことからその実用化が期待されており、各技術分野で鋭意研究されているが、いまだ実用化に十分な特性が得られていない。その大き

な理由として、負極に供給されたメタノールまたはジメチルエーテルがそのまま電解質膜を透過して正極に達する、いわゆるクロスオーバーが起こり、これにより正極の触媒活性を低下させるほか、燃料であるメタノールまたはジメチルエーテルの利用効率を著しく低下させると言う不都合があるからである。

【0006】メタノールのクロスオーバーの問題を解決した直接型燃料電池として、これまでに種々のものが提案されている。例えば、①固体高分子電解質膜にメタノール以外のアルコールと水を含浸させてメタノールのクロスオーバーを少なくした燃料電池（特開平11-3725号公報）、②電解質膜として二枚の固体高分子電解質膜を用い、これらの電解質膜の間に硫酸水溶液などの電解質溶液を流通させて、クロスオーバーするメタノールを外部に抜き出す構成とした燃料電池（特開平11-3724号公報）、③正極にメタノールとの反応性の低い触媒を用いた燃料電池（特開平11-7964号公報）、④二枚の固体電解質膜の間にメタノールを酸化させるための酸化触媒層を埋設して正極側へのメタノールのクロスオーバーを防いだ燃料電池（特開平10-40936号公報）などが提案されている。尚、ジメチルエーテルのクロスオーバーの問題を解決した直接型燃料電池は現在まで提案されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、①の燃料電池ではメタノールのクロスオーバー防止の効果が持続しない不都合があった。また、②の燃料電池では構成が複雑になるほか、電解質溶液によって抜き出されたメタノールの回収操作が必要になる不都合があった。また、③の方法では触媒種が限定されるほか、クロスオーバーによるメタノールの利用効率の低下を防止することができないという不都合があった。さらに④の方法もメタノールの利用効率の低下を防止することができないという不都合があった。従って、本発明が解決しようとする課題は、メタノールまたはジメチルエーテルを燃料とする直接型燃料電池において、これらの燃料のクロスオーバーによる触媒活性の低下及び燃料の利用効率の低下を防止できるとともに、効率よく発電できる燃料電池を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの課題を解決すべく鋭意検討した結果、メタノールまたはジメチルエーテルを燃料とする直接型燃料電池において、プロトンの拡散透過性を有するパラジウム膜またはパラジウム合金膜を、負極の燃料及び水との接触面と電解質膜の間、あるいは電解質膜を二枚用いてこれらの電解質膜の間に配置することにより、燃料のクロスオーバーを防止できること、及び、パラジウム膜またはパラジウム合金膜を、正極の酸素含有気体の接触面と電解質膜の間に配置することにより、燃料が電解質膜を透過して正

極に達しても正極の酸素含有気体の接触面に保持される触媒とは接触せず、触媒活性の低下及び燃料の利用効率の低下を防止できることを見出し、本発明の燃料電池に到達した。

【0009】すなわち本発明は、電解質膜の片側に負極と他の片側に正極を有し、負極にメタノールまたはジメチルエーテルを燃料として水とともに供給し、正極に酸素含有気体を供給する構成の燃料電池であって、負極の燃料及び水との接触面と正極の酸素含有気体との接触面の間のいずれかの位置に、パラジウム膜またはパラジウム合金膜を配置したことを特徴とする燃料電池である。

【0010】また、本発明は、電解質膜の片側に白金族系触媒を保持した多孔質支持体からなる負極と、他の片側に白金族系触媒を保持した多孔質支持体からなる正極を有し、負極にメタノールまたはジメチルエーテルを燃料として水とともに供給し、正極に酸素含有気体を供給する構成の燃料電池であって、負極または正極の多孔質支持体と電解質膜の間に、パラジウム膜またはパラジウム合金膜を配置したことを特徴とする燃料電池でもある。

【0011】さらに、本発明は、負極にメタノールまたはジメチルエーテルを燃料として水とともに供給し、正極に酸素含有気体を供給する構成の燃料電池であって、二枚の電解質膜の間にパラジウム膜またはパラジウム合金膜を配置し、該電解質膜のパラジウム膜またはパラジウム合金膜と接しない側の一面に負極を設け、他のパラジウム膜またはパラジウム合金膜と接しない側の一面に正極を設けたことを特徴とする燃料電池でもある。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、電解質膜の片側に負極と他の片側に正極を有し、負極に燃料であるメタノールまたはジメチルエーテルとともに水を供給し、正極に酸素含有気体を供給する構成の直接型燃料電池に適用される。本発明の燃料電池の第一の形態は、プロトンの拡散透過性を有するパラジウム膜またはパラジウム合金膜を、負極の燃料及び水との接触面と正極の酸素含有気体との接触面の間のいずれかの位置に配置した構成である。このように該膜を電解質膜の負極側に配置した場合は燃料のクロスオーバーを防止することにより、該膜を電解質膜の正極側に配置した場合は電解質膜を透過した燃料と正極触媒との接触を防止することにより、正極触媒を活性の高い状態に保持しながら燃料電池を稼動できるものである。また、本発明の燃料電池の第二の形態は、電解質膜を二枚用い、プロトンの拡散透過性を有するパラジウム膜またはパラジウム合金膜を、これらの二枚の電解質膜の間に配置した構成であり、燃料のクロスオーバーを防止することにより、正極触媒を活性の高い状態に保持しながら燃料電池を稼動できるものである。

【0013】本発明の燃料電池においては、負極で燃料

のメタノールまたはジメチルエーテルが、水と電気化学的に反応して、プロトンと電子と二酸化炭素とを発生し、電子は外部回路を経由して仕事をした後正極に達する。また、プロトンは、パラジウム膜またはパラジウム合金膜、及び電解質膜を通して正極に達した後、酸素とプロトンと電子が反応して水を生成する。本発明の燃料電池は、このような構成とすることにより、高出力とともに高い燃料効率で発電することができるものである。尚、本発明においては、負極に供給する燃料及び水は、液体状態であっても気体状態であってもよい。

【0014】以下、本発明の燃料電池の第一の形態について詳細に説明する。本発明の燃料電池の第一の形態は、通常は、電解質膜の片側に負極として白金族系触媒を保持した多孔質支持体と、他の片側に正極として白金族系触媒を保持した多孔質支持体を用い、パラジウム膜またはパラジウム合金膜を、いずれかの多孔質支持体と電解質膜の間に配置して、これらを互いに接触させて構成したものである。燃料と水、酸素含有気体は、各々負極または正極の多孔質支持体の膜と接しない側に供給される。

【0015】本発明の燃料電池の第一の形態においては、パラジウム膜またはパラジウム合金膜を、電解質膜の負極側または正極側のいずれにも用いることができるが、負極側に用いることが好ましい。その理由は、パラジウム膜またはパラジウム合金膜を電解質膜の負極側に用いた場合は、電解質膜が燃料であるメタノールまたはジメチルエーテルに接しないことから電解質膜の変質を防ぐことができ、さらに負極の燃料及び水との接触面に保持される負極触媒が強酸性の電解質膜に接しないことから、耐腐食性を考慮することなく触媒成分を広範囲から選択することができるためである。また、パラジウム膜またはパラジウム合金膜は、負極側または正極側のいずれに用いても、集電極としての働きもするため効率よく発電することができる。

【0016】本発明の燃料電池において、パラジウム単独の金属膜を用いることもできるが、燃料電池の稼働及び停止を繰り返すことにより、パラジウム膜に永久変形を生じたり、膜の破損を生じ易いことから、パラジウム合金膜を用いることが好ましい。尚、パラジウム合金膜とは、金属パラジウムがプロトンの拡散透過性を保持し得る程度に他の金属を含んだ合金膜を意味するものであって、パラジウムと合金を形成するものであれば金属種に特に限定されるものではなく、例えば、パラジウムと、金、銀、銅、白金、イットリウム、ニッケル、鉄、コバルト、及びジルコニウムから選ばれる少なくとも一種の金属からなる合金膜である。パラジウム合金中のパラジウム以外の金属の割合に特に限定はないが、パラジウム以外の金属の重量割合として通常は2～50%、好ましくは5～40%程度のものが用いられる。これらの中でも、銀10～35%、パラジウム90～65%から

なる銀パラジウム二元合金、金1～10%、銀5～25%、パラジウム94～65%からなる金銀パラジウム三元合金等が特に好ましい。

【0017】本発明におけるパラジウム膜またはパラジウム合金膜は、パラジウムまたはパラジウム合金を圧延することによって得られた膜であっても良く、電解質膜または多孔質支持体の表面にメッキ、蒸着、またはCVD法などによって形成させて得られた膜であっても良く、その製法によって特に限定されるものではない。また、パラジウム膜またはパラジウム合金膜の厚さに特に制限はないが、通常は0.1～200 $\mu$ m、好ましくは0.5～40 $\mu$ m程度のものが用いられる。パラジウム膜またはパラジウム合金膜の厚さが0.1 $\mu$ m未満の場合は、膜の強度が弱く破損する虞があり、200 $\mu$ mを越える場合は、プロトンの拡散透過性が低下し十分な電力が得られなくなる不都合を生じる。

【0018】本発明の燃料電池の第一の形態において、パラジウム膜またはパラジウム合金膜をそのまま使用しても良いが、パラジウム膜またはパラジウム合金膜の表面活性を高めるために、パラジウム膜の表面に、少量の白金、パラジウム、ルテニウム、レニウム、ロジウム、イリジウム等の白金族金属の微粒子を付着させた状態で用いることが好ましい。

【0019】パラジウム膜またはパラジウム合金膜の表面に白金族金属の微粒子を付着させる方法としては、例えば、パラジウム合金膜を陰極として白金族金属の水溶液を電解して付着させる方法、パラジウム合金膜に水素吸蔵させた状態で白金族金属の水溶液に浸漬して付着させる方法、無電解メッキ方式によって付着させる方法などがあり、特にその方法に限定されるものではない。

尚、白金族系触媒を保持した多孔質支持体からなる負極または正極に替えて、この付着方法を用いて、パラジウム膜またはパラジウム合金膜に白金族系触媒を直接保持させて負極または正極として用いることもできる。

【0020】本発明において、負極に用いられる触媒に特に制限はないが、通常は白金族金属からなる微粒子状の触媒、または、白金と、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、イリジウム、クロム、金、銀、鉄、コバルト、ニッケル等の微粒子状の混合触媒、若しくは合金触媒が用いられ、これらの触媒を、カーボンペーパー、カーボン不織布、金属不織布、金属発泡体等の導電性の多孔質支持体に担持させて使用される。導電性カーボンに担持させる触媒の量に特に限定されるものではないが、例えば白金として3～70重量%担持させて用いられる。これらの触媒は通常水、アルコール、ケトン類などの溶媒にイオン交換樹脂液とともに分散させて負極触媒液を調製し、導電性の多孔質支持体に塗布して負極とするが、パラジウム合金膜に直接塗布して負極とすることもできる。

【0021】また、正極触媒は負極触媒と同じ組成の物

を用いることもできるが、白金族金属を活性成分とし、異なった触媒組成のものを用いることもできる。正極触媒液には前記負極触媒液成分のほかに撥水性成分、例えばポリテトラフルオロエチレンの微粒子等を加えることもできる。本発明における正極は、通常は負極と同様にカーボンペーパー、あるいはカーボン不織布などの導電性の多孔質支持体に白金系等の触媒を塗布させて形成される。

【0022】本発明に用いられる電解質膜としては、通常は固体高分子電解質膜（通常イオン交換膜と称されている）が用いられるが、不織布等に電解質溶液を含浸させたもの、あるいはゼオライトなどの無機電解質膜を用いることもでき、電解質膜の種類に特に制限はない。尚、固体高分子電解質膜を使用する場合には市販のものをを用いることができる。また、固体高分子電解質膜の厚さ、イオン交換能力などに特に制限はない。

【0023】電解質膜として固体高分子電解質膜を用いる場合には、固体高分子電解質膜にパラジウム合金膜、負極及び正極を重ね合わせた後、通常は加熱圧縮して膜・電極接合体が形成される。膜・電極接合体は通常、燃料あるいは酸素含有気体用の流路が設けられた導電性の集電体からなるセルに組み込まれて燃料電池が形成される。図1には本発明による燃料電池の一例を示した。また、本発明において、複数のセルを重ね合わせて燃料電池スタックとすることもできる。スタックの場合には通常、積層された各セル間を電気的に接続するように燃料電池が形成される。

【0024】次に、本発明の燃料電池の第二の形態について説明する。本発明の燃料電池の第二の形態は、電解質膜を二枚用い、プロトンの拡散透過性を有するパラジウム膜またはパラジウム合金膜を、これらの二枚の電解質膜の間に配置して構成したものである。本発明の燃料電池の第二の形態においては、通常は電解質膜のパラジウム膜またはパラジウム合金膜と接しない側の一面に、白金族系触媒を保持した多孔質支持体からなる負極と、他のパラジウム膜またはパラジウム合金膜と接しない側の一面に、白金族系触媒を保持した多孔質支持体からなる正極が設けられる。パラジウム膜またはパラジウム合金膜としては、第一の形態に用いられるものと同様のものが使用される。また、負極触媒、正極触媒、電解質膜等についても第一の形態に用いられるものと同様のものが使用される。

【0025】本発明の燃料電池の第二の形態においても、電解質膜として固体高分子電解質膜を用いる場合には、固体高分子電解質膜に負極及び正極を重ね合わせた後、通常は加熱圧縮して膜・電極接合体が形成される。膜・電極接合体は前記と同様に、燃料あるいは酸素含有気体用の流路が設けられた導電性の集電体からなるセルに組み込まれて燃料電池が形成される。また、本発明の燃料電池の第二の形態においても、複数のセルを重ね合

わせて燃料電池スタックとすることもできる。スタックの場合には前記と同様に、積層された各セル間を電気的に接続するように燃料電池が形成される。

【0026】以上のようにして構成された本発明の第一及び第二の形態の燃料電池の負極側には、燃料であるメタノールまたはジメチルエーテルと、水の混合溶液、あるいは混合蒸気が供給され、一方正極側には酸素あるいは空気などの酸素含有気体が通気される。負極側では燃料と水が電気化学的に酸化されてプロトンと電子と二酸化炭素を生成し、プロトンは、パラジウム膜またはパラジウム合金膜、及び電解質膜を拡散、透過して正極側に到達する。また、電子は負極側集電体を介して外部で仕事をした後、正極側集電体を経て正極に到達する。正極側では水素イオン、電子の再結合、酸化が行われ水を生成する。

【0027】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明がこれらにより限定されるものではない。

【0028】（実施例1）金5重量%、銀20重量%、パラジウム75重量%からなる厚さ10 $\mu$ mのパラジウム合金膜を負極とし、ニッケル板を正極に用いて、4%水酸化ナトリウム水溶液中25℃で電解し、パラジウム合金膜に水素を吸収させた。このパラジウム合金膜を塩化パラジウムと塩酸を含む水溶液に浸漬してパラジウム合金膜の表裏面にパラジウムの微粒子を0.05mg/cm<sup>2</sup> 付着（パラジウム黒処理）させた。次に、カーボンブラックに白金-ルテニウムを原子比で3:2の割合で、白金として60重量%担持させた合金触媒1重量部と、陽イオン交換樹脂液を純分として0.5重量部とを2-プロピルアルコールと水の混合溶媒に分散させて負極触媒液を調製した。この負極触媒液を厚さ190 $\mu$ mのカーボンペーパーに白金量として1.9mg/cm<sup>2</sup> となるように塗布して負極とした。

【0029】一方、カーボンブラックに白金を60重量%担持させた白金触媒1.0重量部、陽イオン交換樹脂液を純分として0.5重量部、テトラフルオロエチレン微粒子の分散液を純分として0.15重量部を2-プロピルアルコールと水の混合溶媒に分散させて正極触媒液を調製した。この正極触媒液を厚さ190 $\mu$ mのカーボンペーパーに、白金量として0.5mg/cm<sup>2</sup> となるように塗布して正極とした。

【0030】このようにして製作した負極を、先のパラジウム合金膜に触媒塗布面が接するようにして重ね合わせ、パラジウム合金膜の他の片面には厚さ89 $\mu$ mの陽イオン交換膜を重ね合わせた。この陽イオン交換膜のパラジウム合金膜に接していない面には上記正極の触媒塗布面が陽イオン交換膜に接するようにして重ね合わせた。このように負極、パラジウム合金膜、陽イオン交換膜、正極の順で重ね合わせたものを130℃、30kg/cm<sup>2</sup> で5分間加熱圧縮して膜・電極接合体を調製し

た。

【0031】次に図1に示すような、負極側、正極側ともに流路溝を有し、電極面積 $16\text{ cm}^2$ 用に設定されたカーボン製セルに上記膜・電極接合体を組み込み、メタノール直接型燃料電池を形成した。この燃料電池を $80^\circ\text{C}$ に保持しながら、負極にはメタノール・水の混合液を、正極には加湿した空気を15時間にわたり供給した。その間負荷抵抗を変えて出力密度を測定したところ最大出力として $0.11\text{ W/cm}^2$ が得られた。また、この間、負極側から正極側へのメタノールのクロスオーバーの有無を検査するために、空気出口のガスをサンプリングして検知管（検知下限 $0.2\text{ ppm}$ ）によりメタノール蒸気の濃度の測定を試みたが、メタノールは検出できなかった。

【0032】（実施例2）銀23重量%、パラジウム77重量%からなる厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のパラジウム合金膜の両面に、実施例1と同様の方法で白金黒処理を行った。このパラジウム合金膜の片面に実施例1で調製した負極触媒液を、白金量として $1.5\text{ mg/cm}^2$ となるように塗布し、負極触媒液の塗布面を負極とした。次にこのパラジウム合金膜の他の片面に陽イオン交換膜、及び実施例1と同様にして調製した正極を触媒塗布面が陽イオン交換膜に接するようにして重ね合わせた。このように重ね合わせたものを $120^\circ\text{C}$ 、 $100\text{ kg/cm}^2$ で10分間加熱圧縮して膜・電極接合体を調製した。

【0033】この膜・電極接合体を実施例1と同様の燃料電池セルに組み込み、実施例1と同様の方法で20時間にわたり出力特性を測定した結果、最大出力として $0.13\text{ W/cm}^2$ が得られた。また、この間、負極側から正極側へのメタノールのクロスオーバーの有無を検査するために、空気出口のガスをサンプリングして検知管によりメタノール蒸気の濃度の測定を試みたが、メタノールは検出できなかった。

【0034】（実施例3）銀23%、パラジウム77%からなる厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ のパラジウム合金膜の片面をパラジウム黒処理した後、他の片面をパラジウム黒処理と同様の方法により白金黒・ルテニウム黒処理した。このときの白金微粒子及びルテニウム微粒子の付着量はそれぞれ $0.9\text{ mg/cm}^2$ 、 $0.5\text{ mg/cm}^2$ であった。このパラジウム合金膜のパラジウム黒処理した面に、陽イオン交換膜を重ね合わせ、更に陽イオン交換膜のパラジウム合金膜に接していない面に、実施例1と同様にして調製した正極を、触媒塗布面が陽イオン交換膜に接するようにして重ね合わせた。このようにパラジウム合金膜、陽イオン交換膜、正極の順に重ね合わされたものを $120^\circ\text{C}$ 、 $100\text{ kg/cm}^2$ で5分間加熱圧縮し膜・電極接合体を製作した。

【0035】この膜・電極接合体を実施例1と同様のセルに組み込み燃料電池を形成した後、実施例1と同様にして15時間にわた出力特性を測定した。その結果、最

大出力として $0.09\text{ W/cm}^2$ が得られた。また、この間、負極側から正極側へのメタノールのクロスオーバーの有無を検査するために、空気出口のガスをサンプリングして検知管によりメタノール蒸気の濃度の測定を試みたが、メタノールは検出できなかった。

【0036】（実施例4）実施例1と同様のパラジウム合金膜の両面を実施例1と同様にしてパラジウム黒処理した。次に、陽イオン交換膜2枚の間にこのパラジウム合金膜を挟むようにして重ね合わせた。この重ね合わされたイオン交換膜のパラジウム合金膜に接していない片面に、実施例1と同様にして調製した負極を触媒塗布面が接するようにして重ね合わせた。また、重ね合わされた陽イオン交換膜のパラジウム合金膜に接していない他の片面に、実施例1と同様にして調製した正極を触媒塗布面が接するようにして重ね合わせた。このように負極、陽イオン交換膜、パラジウム合金膜、陽イオン交換膜、正極の順に重ね合わされたものを $120^\circ\text{C}$ 、 $100\text{ kg/cm}^2$ で10分間加熱圧縮し、膜・電極接合体を調製した。

【0037】この膜・電極接合体を用いて実施例1と同様に燃料電池を形成した。この燃料電池を $90^\circ\text{C}$ に保ちながら負極側にメタノールと水の混合溶液を供給し、正極側には加湿した空気を供給し15時間にわたり出力特性を測定した。その結果、最大出力として $0.10\text{ W/cm}^2$ が得られた。また、この間、負極側から正極側へのメタノールのクロスオーバーの有無を検査するために、空気出口のガスをサンプリングして検知管によりメタノール蒸気の濃度の測定を試みたが、メタノールは検出できなかった。

【0038】（実施例5）実施例1と同様に両面をパラジウム黒処理したパラジウム合金膜の片面に陽イオン交換膜を重ね合わせた。この重ね合わされた陽イオン交換膜のパラジウム合金膜に接していない面に、実施例1と同様にして調製した負極を、触媒塗布面が接するようにして重ね合わせた。また陽イオン交換膜に接していないパラジウム合金膜の面には、実施例1と同様にして調製した正極を触媒塗布面が接するようにして重ね合わせた。このように負極、陽イオン交換膜、パラジウム合金膜、正極の順で重ね合わせたものを $130^\circ\text{C}$ 、 $50\text{ kg/cm}^2$ で5分間加熱圧縮して膜・電極接合体を調製した。

【0039】この膜・電極接合体を実施例1と同様のセルに組み込み、燃料電池を形成した。この燃料電池を $80^\circ\text{C}$ に保持しながら、負極にはメタノール・水の混合溶液を、正極には加湿した空気を15時間にわたり供給し出力特性を測定したところ、最大出力として $0.08\text{ W/cm}^2$ が得られた。また、この間、負極側から正極側へのメタノールのクロスオーバーの有無を検査するために、空気出口のガスをサンプリングして検知管によりメタノール蒸気の濃度の測定を試みたが、メタノールは検



出でなかった。

【0040】(実施例6)厚さ25 $\mu$ mの銅40重量%、パラジウム60重量%からなるパラジウム合金膜の両面に、実施例1と同様にしてパラジウム黒処理を行った。このパラジウム合金膜の片面に実施例1と同様に陽イオン交換膜を重ね合わせた。次に、このパラジウム合金膜のイオン交換膜に接していない面に、実施例1と同様にして調製した負極を触媒塗布面が接するようにして重ね合わせ、更に陽イオン交換膜のパラジウムに接していない面に実施例1と同様にして調製した正極を触媒塗布面が接するようにして重ね合わせた。なお、このときの負極における触媒の塗布量は白金として2.2mg/cm<sup>2</sup>であった。この重ね合わせたものを120℃、100kg/cm<sup>2</sup>で10分間加熱圧縮して膜・電極接合体を調製した。

【0041】この膜・電極接合体を実施例1と同様のセルに組み込み燃料電池を形成した。この燃料電池を100℃に保持しながら、5時間にわたり負極側には80℃で加湿したジメチルエーテルを供給し、正極側には80℃で加湿した酸素を通気し、出力特性を測定したところ、最大出力0.05W/cm<sup>2</sup>の結果が得られた。また、この間、負極側から正極側へのジメチルエーテルのクロスオーバーの有無を検査するために、空気出口のガスをサンプリングして検知管によりジメチルエーテル蒸気の濃度の測定を試みたが、ジメチルエーテルは検出でなかった。

【0042】

【発明の効果】本発明のメタノールまたはジメチルエーテルを燃料とする直接型燃料電池により、従来技術では困難であった燃料の負極側から正極側へのクロスオーバーによる触媒活性の低下及びメタノール利用効率の低下を、燃料電池の構成を複雑なものとし、完全に防ぐことが可能となった。本発明においては、燃料が正極触媒に接触しないことから、正極触媒が燃料に起因する一酸化炭素等の被毒成分の影響を受けないので、高い触媒活性の状態に保持することができ、大きな出力密度が得られるとともに、燃料の利用効率を向上させるこ

とが可能となった。

【0043】さらに、パラジウム膜またはパラジウム合金膜を負極側に用いる構成の場合には、特に電解質膜が燃料であるメタノールまたはジメチルエーテルに接しないことから電解質膜の変質を防ぐことができ、負極触媒が強酸性の電解質膜に接しないことから、耐腐食性を考慮することなく触媒成分を広範囲から選択することができる。そのほか、本発明の燃料電池においては、パラジウム膜またはパラジウム合金膜が集電極としての働きもするので、効率よく発電することができるようになった。また、電解質膜として固体高分子電解質膜を用いない構成によっては高温で燃料電池を作動させることもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の燃料電池において、パラジウム膜またはパラジウム合金膜を負極側に用いた場合の構成例を示す断面図。

【図2】本発明の燃料電池において、パラジウム膜またはパラジウム合金膜を二枚の電解質膜の間に用いた場合の構成例を示す断面図。

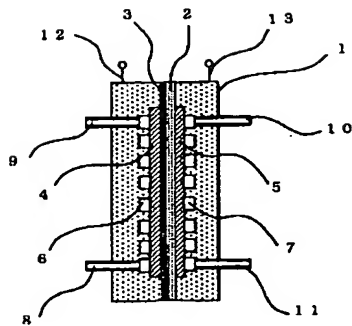
【図3】本発明の燃料電池において、パラジウム膜またはパラジウム合金膜を正極側に用いた場合の構成例を示す断面図。

【符号の説明】

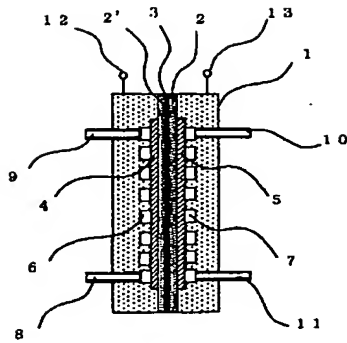
- 1 セル
- 2、2' イオン交換膜
- 3 パラジウム膜またはパラジウム合金膜
- 4 負極
- 5 正極
- 6 燃料及び水の流路
- 7 酸素含有気体の流路
- 8 燃料及び水の入口
- 9 未反応の燃料及び水と二酸化炭素の出口
- 10 酸素含有気体の入口
- 11 水及び排気ガスの出口
- 12 負極端子
- 13 正極端子



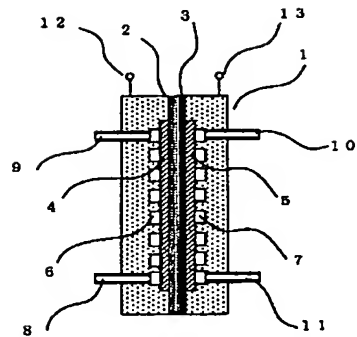
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H018 AA06 AA07 AS01 BB03 BB05  
 BB07 DD01 DD05 DD06 DD08  
 EE02 EE03 EE04 EE05 EE10  
 5H026 AA06 AA08 BB02 BB04 CX01  
 CX03 CX04 CX05 EE02 EE05  
 EE08